

◆表 7-2 水酸化物が沈殿する下限の pH と溶解度積

沈殿する およその下限 pH	水酸化物	溶解度積 K_{sp}
2	Ti(OH) ₄	8×10^{-54}
3	Fe(OH) ₃	1×10^{-38}
4	Al(OH) ₃	1×10^{-32}
5	Cr(OH) ₃	1×10^{-30}
6	Cu(OH) ₂	1×10^{-18}
7	Fe(OH) ₂	1×10^{-15}
8	Ni(OH) ₂	1×10^{-14}
9	AgOH	1×10^{-8}
11	Mg(OH) ₂	1×10^{-10}
12	Ca(OH) ₂	1×10^{-5}

【解】

Mg(OH)₂ が沈殿するための条件は

$$K_{sp} < [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2$$

[Mg²⁺] = 0.1 (mol/L), $K_{sp, \text{Mg(OH)}_2} = 1 \times 10^{-10}$ より

$$1 \times 10^{-10} < 0.1 [\text{OH}^-]^2$$

$$[\text{OH}^-] > \sqrt{\frac{1 \times 10^{-10}}{0.1}} = 3 \times 10^{-6}$$

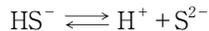
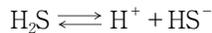
$$\text{pOH} < 5.5 \quad \therefore \text{pH} > 8.5$$

D 硫化物の生成

硫化物は S²⁻ と金属イオンとの結合により生じるが、その反応は pH の影響を大きく受ける。それは、弱酸である H₂S の電離が関与するためである。

1) 硫化水素の電離

H₂S は極めて弱い酸であり、水中で次の二段階に電離する。



それぞれの解離定数 K_1 , K_2 は次式で表される。

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 9.1 \times 10^{-8}$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} = 1.3 \times 10^{-14}$$

よって

$$\begin{aligned} \text{H}_2\text{S} &\rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{S}^{2-} \\ K_s &= \frac{[\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} = K_1K_2 \\ &= (9.1 \times 10^{-8}) \times (1.3 \times 10^{-14}) \\ &= 1.2 \times 10^{-21} \end{aligned}$$

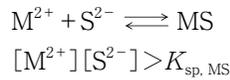
ここで、硫化水素の水に対するモル溶解度は常温常圧において 0.1 mol/L であるから

$$\begin{aligned} [\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}] &= K_s [\text{H}_2\text{S}] \\ &= 1.2 \times 10^{-21} \times 0.1 \\ &= 1.2 \times 10^{-22} \\ \therefore [\text{S}^{2-}] &= \frac{1.2 \times 10^{-22}}{[\text{H}^+]^2} \end{aligned}$$

よって、 H_2S 水中の $[\text{S}^{2-}]$ は溶液中の $[\text{H}^+]$ の二乗に反比例していることがわかる。

2) 硫化物の生成

アルカリ金属やアルカリ土類金属以外の大部分の金属イオンは、 S^{2-} と反応して硫化物を沈殿する。硫化物が沈殿するためには、金属イオンと S^{2-} の濃度の積が硫化物の溶解度積を超えればよい。



ところが、全項で述べたように、 $[\text{S}^{2-}]$ は溶液中の $[\text{H}^+]$ の二乗に反比例していることから、pH を下げると $[\text{S}^{2-}]$ は著しく減少するので沈殿は生じにくくなる。このため、**硫化物の沈殿が生成する下限の pH が存在する(表 7-3)**。このことを利用すれば、複数種の硫化物を溶解度積の順に沈殿させて分離することができる。

例題 7-5

1×10^{-4} mol/L 硫酸亜鉛に硫化水素ガスを飽和させたとき、硫化亜鉛を沈殿させるには pH をいくらに調整すればよいか。

【解】

$$K_s = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]}$$

この式を変形して

◆表7-3 硫化物が沈殿する下限のpHと溶解度積

沈殿する およその下限 pH	硫化物	溶解度積 K_{sp}
1	SnS	1×10^{-25}
2	ZnS	1×10^{-24}
3	CoS	1×10^{-20}
3	NiS	1×10^{-19}
4	FeS	1×10^{-16}
4	MnS	1×10^{-10}

$$[S^{2-}] = \frac{K_s[H_2S]}{[H^+]^2}$$

ZnS が沈殿するためには

$$[Zn^{2+}][S^{2-}] > K_{sp, ZnS}$$

なので

$$[Zn^{2+}] \frac{K_s[H_2S]}{[H^+]^2} > K_{sp, ZnS}$$

$K_{sp, ZnS} = 1 \times 10^{-24}$, $[H_2S] = 0.1$ (mol/L) なので

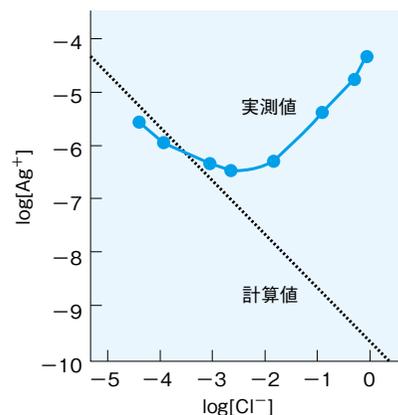
$$1 \times 10^{-4} \times \frac{1.2 \times 10^{-21} \times 0.1}{[H^+]^2} > 1 \times 10^{-24}$$

$$[H^+]^2 < 0.012 \quad \therefore \text{pH} > 1$$

E 共通イオン効果

AgCl の飽和溶液では, $[Ag^+][Cl^-] = K_{sp, AgCl}$ が成り立っている. この液に NaCl を加えると $[Cl^-]$ を増大させるので $[Ag^+][Cl^-] > K_{sp, AgCl}$ となり, AgCl が沈殿として析出してくる. このように, 沈殿を構成するイオンの濃度を高くすると, 沈殿平衡は沈殿生成の方向に傾く. これを **共通イオン効果** common ion effect という. これを利用して, 沈殿試薬を過量に加えて沈殿生成を完全にすることができる.

しかし, 大過剰の共通イオンの添加は解膠や錯生成反応などを引き起こして, 逆に沈殿を溶解させることがある. 図 7-4 は $AgNO_3$ 溶液に NaCl 溶液を加えて AgCl を沈殿させて, 上澄み液中の $[Ag^+]$ と $[Cl^-]$ を計算および実験により求めた結果である. 計算によれば, $\log[Cl^-]$ の増加にしたがって AgCl が生成し $\log[Ag^+]$ が減少していくはずである. しかし, 実測値は, $[Cl^-]$ の増加にしたがって途中までは $\log[Ag^+]$ が減少するが, $\log[Cl^-]$ が -2.5 を超えたあたりから $\log[Ag^+]$ は逆に増加してくる. これは, $[Cl^-]$ が大過剰になると $[AgCl_2]^-$ や $[AgCl_4]^{3-}$ のような水溶性の錯イオンを生じ, 沈殿の溶解が始まるためである.



◆ 図 7-4 NaCl 溶液中における AgCl の溶解
[長瀬雄三ら, 基礎分析化学通論 上巻, 廣川書店, 1996 より改変]

$$\begin{aligned}
 K_{\text{sp, AgI}} &= [\text{Ag}^+][\text{I}^-] \\
 1 \times 10^{-16} &= [\text{Ag}^+] \times 1 \times 10^{-3} \\
 \therefore [\text{Ag}^+] &= 1 \times 10^{-13} \text{ (mol/L)}
 \end{aligned}$$

つまり、 $[\text{Ag}^+]$ が 1.0×10^{-13} mol/L を超えたところで AgI が沈殿し始め、沈殿の生成とともに $[\text{I}^-]$ は減少していく。さらに Ag^+ を加えていけば AgCl が沈殿し始める点に達することになるが、このときの上澄み液は二つの固相 AgI および AgCl と平衡を保っており、次の関係が成り立つ。

$$\begin{aligned}
 K_{\text{sp, AgI}} &= [\text{Ag}^+][\text{I}^-] \\
 K_{\text{sp, AgCl}} &= [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \\
 \therefore \frac{[\text{Cl}^-]}{[\text{I}^-]} &= \frac{K_{\text{sp, AgCl}}}{K_{\text{sp, AgI}}}
 \end{aligned}$$

つまり、AgCl の沈殿が生じ始める点は、 $[\text{I}^-]$ が減少して、イオン濃度の比 $[\text{Cl}^-]/[\text{I}^-]$ が溶解度積の比 $K_{\text{sp, AgCl}}/K_{\text{sp, AgI}}$ と等しくなったときである。その後は、この比を保ちながら AgCl の沈殿が生じる。AgCl の沈殿が生じ始めるとき、溶液中の $[\text{I}^-]$ は

$$[\text{I}^-] = \frac{K_{\text{sp, AgI}}}{K_{\text{sp, AgCl}}} [\text{Cl}^-] = \frac{1 \times 10^{-16}}{1 \times 10^{-10}} \times 1 \times 10^{-3} = 1 \times 10^{-9} \text{ (mol/L)}$$

であり、これは初めの NaI 濃度 1.0×10^{-3} mol/L の 0.0001% に過ぎない。したがって、 I^- は Cl^- から定量的に分離できる。

H マスキング

あるイオンに試薬を加えて沈殿の生成または呈色反応が起こるとき、あらかじめ別の物質を加えることによってその反応が起こらなくなる現象を **マスキング** masking といい、マスキングを起こさせるために添加した物質を **マスキング剤** masking agent という。例えば、 Ag^+ の溶液に Cl^- を加えていくと、 Ag^+ と Cl^- の濃度の積が $K_{\text{sp, AgCl}}$ を超えたところで AgCl が沈殿するが、あらかじめ Ag^+ の溶液に十分量の NH_3 を添加しておくことで $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ の生成により $[\text{Ag}^+]$ は著しく減少するため、 Cl^- を加えても AgCl は生じなくなる。この他、マスキング剤としてはシアン化物、チオシアン化物、チオ硫酸塩、酒石酸塩、クエン酸塩、EDTA などが用いられる。

マスキング剤の作用はイオンによって異なる。例えば、 NH_3 による Ag^+ のマスキングでは、NaCl を添加しても Ag^+ が $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ となって沈殿しないが、KI を添加した場合は AgI の沈殿が生じる。これは、AgI の溶解度積が AgCl のそれと比べて非常に小さいので、 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ と平衡にあるわずかな濃度の Ag^+ によっても溶解度積を超えるためである。定性あるいは定量分析においては、共存イオンによる妨害を除去する目的で、このようなマスキング剤のイオンに対する作用の違いが利用される。例えば、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} および Co^{2+} の共存下で Na_2S によって Cd^{2+} を検出する場合、KCN をマスキング剤として加えておけば、CdS のみが生成し、他のイオンは CN^- との錯生成反応によってマスキングされて沈殿を生じない。